

BIORAFFINERIA CON MATERIA PRIMA LIGNUCELLOLOSI

Definizione di prodotti a base bio: sono prodotti non alimentari derivati dalla biomassa (piante, alghe, batteri, prodotti agricoli ma anche alberi, organismi marini e scarti sia domestici che dell'allevamento animale o produzione cibo). Questa sorgente a base bio può essere utilizzata per produrre energia e per produrre prodotti chimici in alternative alle fonti non rinnovabili, queste derivano da materiale inorganico che è stato biomassa e che è stato poi sottoposto nel corso delle ere geologiche a condizioni di T ed elevata P che lo hanno trasformato in idrocarburi; sono considerati non rinnovabili perché questi processi geologici avvengono nel corso di migliaia di anni e quindi sono non rinnovabili alla scala della nostra vita.

Una bioraffineria usa biomassa per produrre prodotti a partire da questa; in primo luogo la biomassa deve essere frazionata per ottimizzare i processi di produzione e per avere il mix di prodotti più opportuno per produrre prodotti chimici, biomateriali, biocombustibili o bioenergia.

La produzione annuale di biomassa sulla terra è di 170 milioni di tonnellate, è estremamente ampia.

Questa biomassa è costituita per circa la metà da cellulosa, per ¼ da emicellulose, 20% lignine e poi amidi e altri prodotti. Può essere utilizzata per produrre prodotti combustibili o prodotti chimici che possono essere alternativi rispetto a quelli che partono da fonti non rinnovabili.

Il potenziale uso della biomassa per produrre prodotti chimici. Per un consumo totale di 20 milioni di olio equivalente la parte che può essere sostituita a partire dalla biomassa è dell'11%.

Tanto più abbiamo dei materiali prodotti in grandi volumi come bioetanolo o biodiesel questi hanno costi bassi per andare verso i prodotti farmaceutici che hanno volumi di produzione modesti e valori aggiunti più elevati.

La biomassa è sostanzialmente una miscela di prodotti chimici molto funzionalizzati, è un materiale come materia prima che ha un costo basso e quindi non può essere trasportato per lunghi tragitti → è sostanzialmente una produzione locale. Sono prodotti che hanno bassa densità di energia, vengono utilizzati e trasformati sotto forma di soluzioni diluite.

Per utilizzare questa biomassa bisogna essere in grado di gestire grossi V sui solidi che poi vanno frazionati e defunzionalizzati per poter poi avere delle materie prime per l'industria chimica.

Nell'utilizzo della biomassa bisogna utilizzarla a tutte le scale che si presenta: se la biomassa è costituita da alberi, il legno lo usiamo come materiale da costruzione, quello che è il sottoprodotto dell'utilizzo del legno viene poi separato nella sua parte cellulosa e lignina, utilizziamo cellulosa come fibra in particolare carta, questa fibra dobbiamo ulteriormente defibrillarla e ottenere la nano cellulosa che ha utilizzi come additivi, modulatore di viscosità e poi si può fare un attacco enzimatico sulla cellulosa e ottenere monomeri quindi glucosio che poi si può fermentare ad etanolo. Tutti questi passaggi devono essere valutati in modo tale da avere una bioraffineria che sia economicamente vantaggiosa → sfruttare tutti gli ordini di grandezza.

Da un materiale lignocellulosico il 50-80% è costituito da carboidrati quindi si può produrre etanolo, acido lattico, acido succinico ecc che poi utilizziamo come materie prime per produrre prodotti chimici come acido polilattico; il 10-30% è costituito da lignina, polimeri fenolici che possono essere usati per produrre energia sia attraverso una combustione diretta che attraverso produzione di biogas oppure può essere usata come sorgente di materie prime per l'industria chimica quindi estraendo i composti aromatici e utilizzandoli per fare dei polimeri oppure la lignina può essere portata in soluzione funzionalizzandola con dei gruppi ionici e serve a produrre dei ligninsolfonati che hanno utilizzi come disperdenti, stabilizzanti ecc.

La fattibilità economica di una bioraffineria dipende dal costo di un barile di petrolio, tanto più è basso questo è tanto è meno sostenibile una bioraffineria.

Biomassa costituita da cellulosa quindi fibre, da emicellulosa e da lignina. L'utilizzo di fibre e di emicellulose hanno applicazioni abbastanza consolidate, l'utilizzo della lignina però è un approccio un po' più recente. Per utilizzarla abbiamo un approccio tradizionale quindi per produrre energia attraverso combustione diretta, è però anche possibile estrarre prodotti chimici dalla lignina e produrre dei prodotti chimici di specialità.

I prodotti chimici che possiamo ottenere dalla lignina sono utilizzati nell'ambito delle costruzioni come disperdente quindi come fluidificanti di carichi minerali, con lo stesso concetto funzionano per la realizzazione di fanghi perforazione petrolifera, viene utilizzata come stabilizzante dei suoli (diventa migliore nel trattenere l'acqua), nella produzione delle batterie è utilizzata come materiale che aiuta la stabilità meccanica degli anodi, nella produzione delle lastre cartongesso e mattoni sempre per le sue proprietà disperdenti e nel caso dei mattoni genera porosità durante la cottura e quindi alleggerisce il manufatto finito, stabilizzante e prodotto che aiuta il processo di arricchimento dei prodotti minerali.

Attraverso un processo di ossidazione selettiva catalitica è poi possibile per utilizzare la vanillina.

È possibile estrarre, defunzionalizzare e degradare la lignina nei suoi monomeri costituenti e quindi poi con i oligomeri fenolici che otteniamo possiamo produrre delle bioplastiche, bioplastiche che possono essere utilizzate con tutti i procedimenti usuali di formatura dei materiali plastici.

Gli svantaggi rispetto ai polimeri di sintesi sono sostanzialmente legate al colore, limitato ai colori bruno/grigio/scuro e al fatto che le proprietà caratteristiche di questo materiale dipendono dalla materia prima → è più difficile avere prodotti standardizzati.

A partire dalla lignina è possibile separare e produrre composti aromatici.

La produzione più antica è quella della produzione di carta.

I biocombustibili di prima generazione sono quelli che entrano in competizione con la produzione di cibo, quelli di seconda generazione invece sono generati a partire da biomassa lignocellulosica, quelli di terza invece sono prodotti da alghe e biomassa marina.

In termini di valore economico il profitto è massimizzato utilizzando una materia prima di basso costo e per la produzione di materiali chimici di elevato valore quindi utilizzo di sottoprodotti di altre produzioni per la biomassa per prodotti chimici.

Gli scarti di lavorazione verranno utilizzati come biomassa, anche raccolti endemici, diffusi e di basso valore o residui di lavorazione come residuo dell'estrazione della canna da zucchero → cercando di massimizzare il valore del prodotto che otteniamo.

I prodotti che possiamo fare a partire da una massa lignocellulosica, dalla cellulosa possiamo fare fibre e nanofibre di cellulosa, carta, acetato di cellulosa quindi polimeri; dalla emicellulosa possiamo fare film, materie prime per ulteriori funzionalizzazioni per prodotti chimici; dalla lignina possiamo utilizzarla matrici per materiali biocompositi, fibre di carbonio o per produzione di lignosolfonati.

Bioetanolo di seconda generazione e biodiesel

Ci sono delle spinte ad aumentare la produzione di biocombustibili, all'interno della UE abbiamo una direttiva che impone a partire dal 2020 l'utilizzo di almeno del 10% di energia utilizzata per trasporto da fonti rinnovabili, ed entro al 2030 il 27% del consumo dell'energia dovrebbe venire da fonti rinnovabili.

Difficoltà: necessario ottimizzare la resa di queste reazioni quindi utilizzare ad esempio anche il pentosio e non solo gli zuccheri esosi quindi utilizzare non solo la cellulosa ma anche l'emicellulosa; i biocarburanti sono materiali a valore aggiunto piuttosto modesto per cui è preferibile operare in concentrazioni elevate per cui bisogna avere un'alta concentrazione di enzimi per idrolizzare il feedstock; poi nel caso ci siano prodotti tossici bisogna avere dei trattamenti a valle costosi per eliminarli; necessità di costi di investimento per quel che riguarda l'attrezzatura e la manodopera.

Possibilità di trasformazione genetica per sviluppare piante che hanno una maggiore quantità di fibra cellulosa all'interno della struttura e che sia più accessibili agli enzimi cellulasi che degradano la cellulosa e poi avere enzimi che siano meno sensibili alla inibizione dovuta ai veleni presenti nella biomassa.

Come additivo ai combustibili l'etanolo ha diversi vantaggi rispetto ad esempio al MTBE perché ha un numero di ottano più elevato quindi riduce il tempo di combustione e ha un calore di evaporazione più elevato quindi aumenta la potenza disponibile e causa meno rischi di contaminazione delle falde acquifere.

I principali produttori sono USA, Brasile dove però viene prodotto bioetanolo di prima generazione quindi da una biomassa di possibile uso alimentare.

Etanolo quindi può essere prodotto da diversi feedstock: biomassa che può essere usata ad uso alimentare oppure biomassa che non ha possibili utilizzi alimentari ed è il bioetanolo di seconda generazione oppure alghe da cui abbiamo bioetanolo di 3ª generazione.

Il bioetanolo di 1ª generazione è ormai consolidato, viene largamente prodotto.

Quello di seconda generazione ormai industrialmente praticato, ci sono alcune difficoltà che devono essere superate in maniera tale da rendere economicamente valida questa produzione.

Quello di terza invece è ancora in uno stadio di sviluppo.

Il vantaggio dell'utilizzo del bioetanolo di seconda generazione è che non c'è competizione nell'uso della terra con produzione di alimenti e vengono utilizzati prodotti quindi biomassa generalmente di basso costo e abbondanti.

Possono essere utilizzati anche prodotti agricoli cresciuti su terra che per problemi climatici o di disponibilità di acqua o umidità non possono essere utilizzati a scopo alimentare, possono essere usati sia residui di lavorazione di prodotti forestali sia delle produzioni agricole endemiche che crescono su terreni non adatti ad uso agricolo oltre a residui di agricoltura.

La cellulosa (45-55% della biomassa) è costituita da unità glucosio quindi anelli a 6 atomi di C legati da legami beta, organizzate in regioni più cristalline e regioni più amorfe.

L'emicellulosa è un polimero più eterogeneo dal punto di vista dei monomeri presenti ed è costituito da pentosi, esosi e acidi. Le parti più comuni dell'emicellulosa sono lo xylan presente nell'erba e nelle angiosperme, il mannano e il xyloglucano.

La lignina è un polifenolo formato da 3 alcoli. La lignina copre la cellulosa e l'emicellulosa con una specie di matrice impermeabile limitando l'accesso agli enzimi che catalizzano la degradazione della parete cellulare.

L'enzima cellulotico che si lega alla lignina è di fatto inattivato e quindi non ha efficacia sulla degradazione della cellulosa, è necessario fare una separazione completa mediante un pretrattamento della parte lignitica dalla parte cellulosica ed emicellulosica.

Tutti questi componenti della biomassa lignocellulosica devono essere degradati in maniera tale da poter rilasciare gli zuccheri semplici che poi sono fermentati dai lieviti ingegnerizzati nei processi di fermentazione.

Un processo di produzione di etanolo di seconda generazione richiede 3 passaggi:

- 1) pretrattamento per ridurre l'impermeabilità della cellula e dare accesso agli enzimi idrolitici e ossidativi al cuore lignocellulosico
- 2) idrolisi enzimatica per convertire i polimeri zuccherini quindi cellulosa/emicellulosa in zuccheri semplici
- 3) processo di fermentazione che a partire dagli zuccheri semplici genera etanolo

I pretrattamenti che possono essere utilizzati per il rilascio degli zuccheri fermentabili.

Sono sia pretrattamenti fisici, chimici, fisico chimici e biologici.

Come trattamento fisico abbiamo macinazione umida della biomassa e riducendone la dimensione aiuta a rendere più efficace l'attacco degli enzimi che degradano le fibre in zuccheri semplici; trattamento chimici con alcali o acidi diluiti, si può avere autoidrolisi quindi trattamenti in autoclave sotto T e P, trattamenti con CO₂, SO₂, liquidi organici o solventi supercritici o trattamenti di ossidazione o perossidazione; trattamenti fisico chimici sono la steam explosion dove abbiamo una combinazione di una frammentazione meccanica e di un trattamento idrotermale per favorire la defibrillazione e apertura della struttura lignocellulosica oppure trattamento biologico utilizzando i funghi responsabili della degradazione del legno quindi funghi della formazione della muffa bianca o nera del legno che degradano la parte lignitica in maniera preferenziale.

Principali operazioni per etanolo:

Macinazione ha lo svantaggio di avere un importante consumo di energia quindi si tratta di una riduzione meccanica delle dimensioni delle particelle.

Trattamento con acidi o basi diluite in maniera tale da avere una migliore degradazione.

Idrolisi in cui degradiamo la cellulosa e l'emicellulosa a zuccheri semplici che poi possono essere soggetti alla fermentazione. Il processo di idrolisi è effettuato con enzimi e il punto critico di questi processi è quello di evitare inibitori di questi enzimi; presenta i costi maggiori.

Fermentazione problema: fermentazione anche dei pentosi e non solo esosi.

È necessario poi concentrare l'etanolo che in uscita dal processo fermentazione ha una conc bassa che è al massimo dell'ordine di qualche 10%, bisogna distillarlo per arrivare ad una conc del 96%.

A questo punto abbiamo etanolo idrato che poi possiamo processare in etanolo anidro attraverso una distillazione su setacci molecolari o disidratazione con solventi.

Tradizionalmente se vogliamo produrre etanolo e quindi vogliamo fermentare la parte dei carboidrati portiamo in soluzione la parte di cellulosa ed emicellulosa e tratteniamo come solido la parte lignina.

Questo è ciò che viene fatto nei processi tradizionali di pretrattamento che poi vengono seguiti dall'idrolisi.

I processi di separazione invece che vengono utilizzati quando il prodotto che desideriamo è la fibra di cellulosa per produrre carta e via via altri prodotti via via più nobili, in questo caso abbiamo processo di pulping ossia processo di cartiera che dissolve lignina e trattiene come parte solida cellulosa ed emicellulosa.

Perché una bioraffineria sia economicamente valida bisogna sfruttare per quanto possibile TUTTI i prodotti che otteniamo.

I processi di idrolisi tradizionale sciolgono cellulosa e emicellulosa lasciando la lignina, sono processi che sono effettuati con acidi forti, acidi deboli, processi enzimatici o processi microbici.

I processi di pulping sciolgono la lignina e, a seconda del processo, l'emicellulosa lasciando la cellulosa solida.

Processi tipicamente di cartiera laddove viene valorizzata la fibra di cellulosa.

La qualità della lignina dipende molto dal tipo di processo e dal tipo di biomassa utilizzata.

Ciò che noi dobbiamo ottenere è un pretrattamento che permette produzione di prodotti ad alto valore aggiunto a partire da tutti e 3 i componenti della biomassa.

Un pretrattamento che poi facilita il processo di idrolisi e la produzione di zuccheri semplici quindi un processo che ha basso consumo di enzimi quindi eviti la presenza di inibitori.

Uno degli inibitori principali è proprio la lignina perché gli enzimi della cellulasi si adsorbono sulla lignina in maniera reversibile e quindi non agiscono più a degradare la catena di cellulosa in zuccheri semplici.

Possibilità poi di riciclare gli enzimi per riutilizzarli quindi bisogna evitare l'adsorbimento sulla lignina.

Quindi a partire dalla biomassa, separata nelle 3 parti, dalla cellulosa produciamo etanolo, dall'emicellulosa prodotti chimici e lieviti e dalla lignina prodotti chimici di specialità.

Le materie prime per la biomassa sono prodotti a basso valore o sottoprodotti.

Quindi sono paglia, paglia di mais, canne, sottoprodotti della lavorazione del legno, coltivazioni endemiche di basso valore, polpa che deriva dall'estrazione di canne da zucchero o scarti agro alimentari.

Non esiste un pretrattamento che soddisfi i requisiti per ottimizzare la separazione per tutti i tipi di biomassa.

Uno dei più utilizzati è la steam explosion, trattamento fisico che è relativamente economico, non prevede utilizzo di prodotti chimici che quindi danno luogo a scarti ed è già stato realizzato quindi è noto su scala industriale anche se non è possibile operare una separazione completa di lignina con questo metodo → un po' di lignina è trascinata con cellulosa e emicellulosa quindi agisce come inibitore degli enzimi.

In alternativa si può usare trattamenti con basi o acidi diluiti quindi utilizzando idrossido di sodio, potassio, ammonio, possiamo operare separazione efficace della lignina e avere una quantità minima di perdite di carboidrati nella frazione non disciolta.

Ottimizzare il processo di pretrattamento significa aumentare la resa di glucosio.

Idrolisi enzimatica passo successivo al pretrattamento.

Dopo il pretrattamento ci troviamo con una miscela complessa di polisaccaridi che è liberata dalla lignina ed è più accessibile per essere convertita a zuccheri semplici da enzimi che sono sostanzialmente le cellulasi e l'emicellulasi che servono a idrolizzare l'emicellulosa.

La degradazione delle catene dei polisaccaridi comporta una diminuzione di viscosità del mezzo e la resa in glucosio aumenta quindi abbiamo una degradazione dei polimeri e formazione di zuccheri semplici.

Questa operazione dipende dalle condizioni di processo e dal tipo di materia prima usate che determina le diverse conversioni dei carboidrati, dipende anche dal pretrattamento (se neutro o acido).

Conversione dei carboidrati > 100 quando oltre alla cellulosa convertiamo anche emicellulosa.

L'idrolisi enzimatica della cellulosa comporta reazione tra enzimi di degradazione e cellulosa in ambiente acquoso in maniera tale da degradare i polisaccaridi a zuccheri semplici fermentabili.

Questi enzimi rompono il legame glicosidico presente nella cellulosa e quindi frammentano le catene di cellulosa generando delle catene più corte che poi vengono attaccate da altri enzimi come le endoglucanasi che servono a degradare i frammenti dei segmenti delle catene cellulosiche.

Quindi inizialmente le endoglucanasi rompono il legame 1-4 e otteniamo le catene più corte poi vengono idrolizzate a dimeri e questi vengono trasformati in zuccheri semplici.

Quindi l'insieme di questi enzimi li trasforma.

L'efficienza dipende dalle cond operative del processo: le condizioni ottimali per gli enzimi sono T tra 45-55 °C e pH 5-5, anche condizioni di miscelazione e rapporto solido-liquido importanti perché vogliamo un trasferimento di massa e calore adeguato e non vogliamo viscosità troppo elevate per non limitare il trasporto di massa.

Dopodiché abbiamo ottenuto zuccheri semplici, questi sono convertiti in etanolo da lieviti, i microrganismi devono essere sufficientemente robusti da sopportare le condizioni di fermentazione come elevata concentrazione di etanolo, T elevate, ambiente acido e presenza di inibizioni e presenza di contaminanti microbici che tendono a produrre altre reazioni. I lieviti inoltre devono essere in grado di fermentare anche i pentosi e non solo gli esosi.

Il lievito più usato è il *saccharomyces cerevisiae* non è in grado di consumare xylosio → lieviti ingegnerizzati per far sì che possano degradare anche emicellulosa.

Il costo dell'enzima è la principale barriera alla commercializzazione del bioetanolo di 2 generazione, un'altra limitazione è la velocità di reazione che è dovuta alla diminuzione dell'attività della cellulasi dovuta alla presenza di inibitori dell'enzima. Lignina molto importante a causa della sua affinità con la cellulasi.

L'enzima tende ad assorbirsi sulla superficie del polimero quindi della lignina con dei legami che non sono produttivi e quindi riducono attività dell'enzima.

Per cercare di superare queste difficoltà sono state adottate delle strategie: 1) aggiungere tensioattivi o proteine non catalitiche alla miscela che si assorbono sulla lignina e proteggono quindi i siti di adsorbimento dalla possibilità che si adsorbi anche l'enzima 2) effettuare la degradazione del polisaccaride a zucchero semplice e fermentazione in un passo unico quindi integrare il passo enzimatico e il passo di fermentazione in unico passaggio → riduce equipaggiamento necessario e costi di produzione, riduce anche l'inibizione della cellulase perché i prodotti vengono trasformati rapidamente a bioetanolo liberando l'enzima che quindi può di nuovo intervenire a degradare di nuovo la catena → produzione più efficiente.

Importante avere alla fine conc elevata di etanolo quindi importante avere una conc elevata di zuccheri nel nostro processo di fermentazione che sia almeno dell'8-10% → produrre a fine reazione un brodo che contiene almeno il 4% di etanolo.

Il contenuto di solidi nel processo di saccarificazione deve essere elevato, questo aumenta viscosità del mezzo e quindi riduce i coefficienti di trasporto di massa e di calore, costituisce un limite all'efficacia del sistema.

Biodiesel

È un materiale alternativo agli idrocarburi non rinnovabili, è un biocombustibile di 2 generazione costituito da estere metilico e estere etilico. È ottenuto da materiale vergine sia di origine alimentare sia di origine non alimentare.

Il biodiesel viene prodotto normalmente per trans-esterificazione di acidi grassi da cui otteniamo il biodiesel e della glicerina. Le materie prime possono essere variabili come oli vegetali, grassi animali, lipidi delle alghe e grassi esausti. La crescita del biodiesel è aumentata molto negli ultimi anni.

Con la trans-esterificazione vengono utilizzati metanolo ed etanolo come solventi per ottenere gli esteri e degli idrossidi alcalini come catalizzatori, il tutto viene scaldato e mantenuto in un reattore agitato, si ha formazione dell'estere dell'acido grasso e del glicerolo, poi impurezze rimosse mediante operazione di lavaggio, asciugatura o filtrazione su membrana. Il glicerolo viene raffinato e utilizzato per altre produzioni.

Questo processo chimico ha un'elevata produttività ed è economicamente valido ma utilizza un'importante V di materiali chimici e dà luogo di reflui → si è cercata la possibilità di vie alternative.

In funzione della biomassa utilizzata si può avere formazione di saponi (se oltre agli oli sono presenti acidi) e altri sottoprodotti non facili da separare.

Un processo alternativo è quello che usa alcoli in condizioni supercritiche, non richiede catalizzatore ed è stato proposto come il più adatto per gli oli vegetali. Alcol usato a T di 350°C e P 45 MPa (sono sopra al punto critico).

Processo che può tollerare più acqua pur mantenendo una velocità elevata della reazione di trans-esterificazione consentendo un'elevata concentrazione di biodiesel. Processo molto energetico perché bisogna operare a T e P alte.

Esiste anche la possibilità di effettuare il processo per via biochimica. Quindi trans-esterificazione catalizzata da lipasi, questo enzima ha un'attività ottima in condizioni prossime all'ambiente, in questo caso non avendo presenza di alcali non siamo in presenza di saponi e l'enzima è facilmente recuperato alla fine del processo.

Quindi processo sostenibile che produce una minima quantità di sottoprodotti.

Problema di ottenere gli enzimi in quantità e funzionalità adeguata.

Limite: costo dell'enzima quindi per questo processo sono state effettuate le strade per ottimizzare il processo enzimatico quindi immobilizzazione dell'enzima su diverse matrici in maniera tale da poterlo riutilizzare e mantenerlo più stabile → diminuzione del costo del biodiesel.

L'enzima è possibile che venga denaturato dalle condizioni del processo per cui si cercherà di operare a T, conc di glicerolo e metanolo basso per poter minimizzare la denaturazione.